

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **040086**

(13) **B1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2022.04.19**

**(21)** Номер заявки  
**201900145**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2017.08.31**

**(51)** Int. Cl. **C08L 51/04** (2006.01)  
**C08L 23/18** (2006.01)  
**C08L 91/08** (2006.01)  
**C08L 55/02** (2006.01)

---

**(54) МОДИФИЦИРОВАННЫЙ КАУЧУКОМ МОНОВИНИЛАРОМАТИЧЕСКИЙ ПОЛИМЕР, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ, ИЗДЕЛИЕ, СОДЕРЖАЩЕЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ КАУЧУКОМ МОНОВИНИЛАРОМАТИЧЕСКИЙ ПОЛИМЕР, И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УКАЗАННОГО ИЗДЕЛИЯ**

---

**(31)** 16187394.8

**(32)** 2016.09.06

**(33)** EP

**(43)** 2019.11.29

**(86)** PCT/EP2017/071819

**(87)** WO 2018/046379 2018.03.15

**(71)(73)** Заявитель и патентовладелец:

**ТОТАЛ РИСЁРЧ ЭНД  
ТЕКНОЛОДЖИ ФЕЛЮЙ (BE)**

**(72)** Изобретатель:

**Вантом Орельен, Эон Серж, Жоно  
Винсиан, Зигвальд Армель (BE)**

**(74)** Представитель:

**Черникова О.В., Козырькова В.К.  
(RU)**

**(56)** WO-A1-2010033489

US-A1-2004001962

US-A1-2003105241

CN-A-102977537

CN-A-103819865

---

**(57)** Изобретение относится к модифицированному каучуком моновинилароматическому полимеру, содержащему 70 мас.% или более моновинилароматической полимерной матрицы от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера, от 2 до 12 мас.% по меньшей мере одного каучука от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера, и от 0,1 до 3,4 мас.% полученных в присутствии металлоценового катализатора поли-альфа-олефинов (mPAO) от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера, причем mPAO имеют кинематическую вязкость, составляющую по меньшей мере 950 мм<sup>2</sup>/с при 40°C и не более чем 2000 мм<sup>2</sup>/с при 40°C при измерении согласно стандарту ISO 3104. Настоящее изобретение также относится к изделиям, полученным из такой композиции, и к способу получения указанной композиции и указанных изделий.

---

**040086 B1**

**040086 B1**

### Область техники

Изобретение относится к модифицированным каучуком моновинилароматическим полимерам, таким как композиции на основе ударопрочного полистирола (HIPS), которые имеют улучшенные показатели сопротивления растрескиванию при напряжении, и к способу получения таких композиций. Настоящее изобретение также относится к полученным из них изделиям.

#### Предшествующий уровень техники

Термоформованные изделия, такие как пищевые контейнеры, которые составляет ударопрочный (т.е. модифицированный каучуком полистирол (HIPS), обычно модифицированный каучуком моновинилароматический полимер), склонны к растрескиванию при напряжении, когда они вступают в контакт с жирами и маслами, присутствующими в органических пищевых продуктах. Изделия, изготовленные из HIPS, также подвергаются растрескиванию при напряжении, когда они вступают в контакт с органическими вспенивающими веществами, такими как галогенуглеводороды, содержащие фтор и хлор. Указанные полимеры обычно присутствуют в бытовых изделиях, таких как прокладки для холодильников, в которых могут возникать трещины, когда полости в холодильниках заполнены пенополиуретаном, в результате применения вспенивающего вещества в образовании пеноматериала.

Чтобы получить упрочненные каучуком моновинилароматические полимеры, имеющие хорошее сопротивление растрескиванию при напряжении под воздействием окружающей среды (ESCR), были предприняты разнообразные подходы. Они включают применение технологии многослойного листа, увеличение количества каучука, увеличение объема гелевой фазы, оптимизацию размера частиц каучука, регулирование степени сшивания каучука, оптимизацию процесса, применение добавок, таких как полипропилен, полибутилен, сополимеры этилена и альфа-олефина, а также применение высокомолекулярного каучука.

Несколько лет назад было обнаружено, что добавление от 1 до 3 мас.% полиизобутена (PIB) в HIPS усиливает свойства ESCR. Однако непрерывное исследование в целях повышения сопротивления растрескиванию при напряжении было сосредоточено на других олигомерах.

В документе US 2004/0001962 раскрыто применение полиизобутилена, определенных полимеризованных альфа-олефинов (PAO), содержащих по меньшей мере 10 атомов углерода, атактического полипропилена или полиолефинового сополимера с необязательным применением минерального масла в составе HIPS в целях повышения ESCR. Выбранный PAO имеет высокую динамическую вязкость в диапазоне от 100 до 500 сантипуаз (сП) (от 100 до 500 мм<sup>2</sup>/с) или от 200 до 1000 сП (от 200 до 1000 мм<sup>2</sup>/с) при 99°C при определении согласно стандарту ASTM D-3236. Однако используемый в примерах PAO представляет собой VYBAR® 825. Согласно WO2010033489 динамическая вязкость VYBAR® 825 составляет 54 сП (54 мм<sup>2</sup>/с) при 98,9°C и 530 сП (530 мм<sup>2</sup>/с) при 37,8°C (ASTMD-3236).

В документе WO 2010033489 раскрыты композиции, содержащие модифицированные каучуком моновинилиденароматические полимеры и эффективные количества полимеризованных альфа-олефинов (PAO), у которых динамическая вязкость (ASTM D-3236) составляет от приблизительно 40 до приблизительно 500 сП (от приблизительно 40 до приблизительно 500 мм<sup>2</sup>/с) при 40°C. В примерах раскрыто применение полученного в присутствии металлоценового катализатора PAO (mPAO) в количестве, составляющем 3,5 мас.% от массы конечной полимерной композиции. Было обнаружено повышение ESCR для композиций, содержащих mPAO, у которых кинематическая вязкость составляет от 65 мм<sup>2</sup>/с (Durasyn® 170) до 400 мм<sup>2</sup>/с (Durasyn® 174) при 40°C. Менее эффективными оказались имеющие повышенные вязкости mPAO, такие как mPAO (Durasyn® 180) с кинематической вязкостью выше 1000 мм<sup>2</sup>/с при 40°C.

Здесь следует напомнить, что динамическая вязкость текучей среды выражает ее сопротивление сдвиговому течению, в котором соседние слои движутся параллельно друг другу с различными скоростями, и что кинематическая вязкость представляет собой отношение динамической вязкости к плотности текучей среды.

Существует постоянный интерес к поиску решений для улучшения показателей ESCR и общего сочетания свойств HIPS и аналогичных материалов без уменьшения степени свободы в рамках процесса получения и формования полимера или ухудшения качества самого полимера.

В целях повышения ESCR модифицированных каучуком моновинилароматических полимеров существует интерес к поиску возможных экономичных решений, представляющих собой, например, снижение содержания добавок до минимального возможного уровня.

Таким образом, задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы предложить модифицированные каучуком моновинилароматические полимерные композиции, имеющие улучшенные показатели сопротивления растрескиванию при напряжении.

#### Сущность изобретения

Согласно первому аспекту настоящее изобретение относится модифицированному каучуком моновинилароматическому полимеру, содержащему

70 мас.% или более моновинилароматической полимерной матрицы от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера,

от 2 до 12 мас.% по меньшей мере одного каучука от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера и

от 0,1 до 3,4 мас.% полученных в присутствии металлоценового катализатора поли-альфа-олефинов (mPAO) от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера, причем mPAO имеют кинематическую вязкость, составляющую по меньшей мере 950 мм<sup>2</sup>/с при 40°C и не более чем 2000 мм<sup>2</sup>/с при 40°C при измерении согласно стандарту ISO 3104.

Неожиданно авторы настоящего изобретения обнаружили, что имеющие высокую вязкость mPAO даже в низких концентрациях (составляющих, например, менее 3,4 мас.% от массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера) приводят к улучшению показателей ESCR, в то время как имеющие меньшие вязкости mPAO являются менее эффективными.

Дополнительно, согласно настоящему изобретению, можно предпочтительно использовать один или несколько из следующих признаков.

Модифицированный каучуком моновинилароматический полимер представляет собой модифицированный каучуком моновинилароматический гомополимер или модифицированный каучуком моновинилароматический сополимер.

mPAO присутствует в количестве, составляющем по меньшей мере 0,3 мас.% от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера, предпочтительно по меньшей мере 0,4 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 0,8 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 1,0 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 1,1 мас.%.

mPAO присутствует в количестве, составляющем не более чем 3,3 мас.% от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера, предпочтительно не более чем 3,2 мас.%, предпочтительно не более чем 3,0 мас.%, предпочтительно не более чем 2,8 мас.%, предпочтительно не более чем 2,5 мас.%, более предпочтительно не более чем 2,0 мас.%, еще более предпочтительно не более чем 1,8 мас.%, и наиболее предпочтительно не более чем 1,5 мас.%.

Кинематическая вязкость mPAO составляет по меньшей мере 1000 мм<sup>2</sup>/с при 40°C и предпочтительно по меньшей мере 1100 мм<sup>2</sup>/с при 40°C при измерении согласно стандарту ISO 3104.

Кинематическая вязкость mPAO составляет не более чем 1800 мм<sup>2</sup>/с при 40°C, предпочтительно не более чем 1500 мм<sup>2</sup>/с при 40°C и более предпочтительно не более чем 1400 мм<sup>2</sup>/с при 40°C при измерении согласно стандарту ISO 3104.

Кинематическая вязкость mPAO составляет по меньшей мере 100 мм<sup>2</sup>/с при 100°C, предпочтительно по меньшей мере 110 мм<sup>2</sup>/с при 100°C и/или кинематическая вязкость mPAO составляет не более чем 200 мм<sup>2</sup>/с при 100°C и предпочтительно не более чем 190 мм<sup>2</sup>/с при 100°C при измерении согласно стандарту ISO 3104.

Индекс вязкости mPAO составляет по меньшей мере 200 при определении согласно стандарту ISO 2909.

mPAO имеет температуру текучести, составляющую менее чем -20°C, предпочтительно менее чем -25°C, более предпочтительно менее чем -30°C и наиболее предпочтительно менее чем -35°C при определении согласно стандарту ISO 3016.

mPAO составляют альфа-олефины, содержащие по меньшей мере 6 атомов углерода и не более чем 20 атомов углерода.

mPAO представляет собой олигомер на основе одного или более альфа-олефиновых мономеров, выбранных из группы, включающей гексен, октен, децен, додецен и тетрадецен.

Полимер дополнительно содержит пластификатор, предпочтительно представляющий собой минеральное масло и/или полиизобутен, в количестве, составляющем от 0,1 до 6 мас.% от массы композиции, предпочтительно от 0,5 мас.% до 3,5 мас.%, более предпочтительно 1,5 до 3,0 мас.%.

Полимер дополнительно содержит пластификатор, представляющий собой минеральное масло и имеющий кинематическую вязкость, составляющую при 40°C от 65 до 100 мм<sup>2</sup>/с согласно стандарту ISO 3104, предпочтительно от 65 до 75 мм<sup>2</sup>/с.

Массовое отношение пластификатора к mPAO в указанном полимере составляет не более чем 1:50, предпочтительно не более чем 1:10, более предпочтительно не более чем 1:4, более предпочтительно не более чем 1:0,75.

Массовое отношение пластификатора к mPAO в указанном полимере составляет по меньшей мере 1:0,02, предпочтительно по меньшей мере 1:0,2.

Модифицированный каучуком моновинилароматический полимер представляет собой модифицированный каучуком полистирол (HIPS) или модифицированный каучуком поли(стирол-акрилонитрил) (ABS).

Модифицированный каучуком моновинилароматический полимер содержит от 2 до 8 мас.% одного или более каучуков от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера.

Модифицированный каучуком моновинилароматический полимер содержит каучук, выбранный из группы, состоящей из полибутадиена, полиизопрена, сополимеров бутадиена и/или изопрена со стиролом и натурального каучука.

Среднемассовая молекулярная масса ( $M_w$ ) моновинилароматической полимерной матрицы состав-

ляет по меньшей мере 130000 г/моль, предпочтительно по меньшей мере 140000 г/моль, и более предпочтительно по меньшей мере 150000 г/моль при определении методом гелепроникающей хроматографии.

Молекулярно-массовое распределение моновинилароматической полимерной матрицы составляет по меньшей мере 1,8, предпочтительно по меньшей мере 2,1.

Молекулярно-массовое распределение моновинилароматической полимерной матрицы составляет не более чем 5,0, более предпочтительно не более чем 4,0 и наиболее предпочтительно не более чем 3,5.

Согласно второму аспекту настоящее изобретение относится к способу получения композиции, содержащей модифицированный каучуком моновинилароматический полимер, определенный согласно первому аспекту настоящего изобретения, причем вышеупомянутый способ включает стадию полимеризации реакционной смеси моновинилароматического мономера, одного или более каучуков и одного или более полученных в присутствии металлоценового катализатора поли-альфа-олефинов (mPAO), и при этом один или более mPAO присутствуют в количестве, составляющем от 0,1 до 3,4 мас.% от общей массы смеси.

Предпочтительно способ согласно настоящему изобретению включает следующие стадии:

а) введение реакционной смеси, содержащей по меньшей мере один моновинилароматический мономер, по меньшей мере один каучук, по меньшей мере один mPAO, имеющий кинематическую вязкость, составляющую по меньшей мере 950 мм<sup>2</sup>/с при 40°C и не более чем 2000 мм<sup>2</sup>/с при 40°C при измерении согласно стандарту ISO 3104, и необязательный инициатор свободно-радикальной полимеризации в фазоинверсионный реактор и полимеризацию реакционной смеси в фазоинверсионном реакторе до уровня выше точки инверсии реакционной смеси с получением первой полимеризационной смеси, содержащей, по меньшей мере, каучук и mPAO;

б) введение первой полимеризационной смеси в полимеризационный реактор с получением второй полимеризационной смеси;

с) необязательное введение второй полимеризационной смеси в по меньшей мере один последующий реактор для постинверсионной полимеризации третьей полимеризационной смеси,

кроме того, при этом реакционная смесь содержит по меньшей мере один моновинилароматический мономер, по меньшей мере один каучук и по меньшей мере один mPAO в пропорциях эффективных для получения модифицированного каучуком моновинилароматического полимера, содержащего:

70 мас.% или более моновинилароматической полимерной матрицы от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера,

от 2 до 12 мас.% по меньшей мере одного каучука от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера, и

от 0,1 до 3,4 мас.% полученных в присутствии металлоценового катализатора поли-альфа-олефинов (mPAO) от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера.

Предпочтительно стадию (а) осуществляют в два или более этапов, включающих:

а1) введение реакционной смеси, содержащей по меньшей мере один моновинилароматический мономер, по меньшей мере один каучук, по меньшей мере один mPAO и необязательный инициатор свободно-радикальной полимеризации в преинверсионный реактор и полимеризацию реакционной смеси в реакторе до уровня ниже точки инверсии реакционной смеси с получением преполимеризационной смеси;

а2) введение преполимеризационной смеси в фазоинверсионный реактор и полимеризацию преполимеризационной смеси до уровня выше точки инверсии преполимеризационной смеси с получением первой полимеризационной смеси.

Для дополнительного определения способа согласно второму аспекту настоящему изобретению или его вариантов осуществления можно предпочтительно использовать один или несколько из следующих признаков:

mPAO смешивают с каучуком и моновинилароматическим мономером с образованием модифицированного каучуком моновинилароматического полимера.

mPAO добавляют перед иницированием полимеризации или в начале полимеризации.

До постинверсионной полимеризации реакция полимеризации происходит в двух или более последовательно соединенных реакторах.

Согласно третьему аспекту настоящее изобретение относится к изделию, содержащему полимер, определенный согласно первому аспекту настоящего изобретения, и/или полимер, полученный согласно второму аспекту настоящего изобретения.

Предпочтительно изделие выбрано из пленок, волокон, листовых структур, формованных предметов, автомобильных деталей, шлангов, прокладок для холодильников и других вкладышей, компонентов одежды и обуви и уплотнителей, более предпочтительно изделие выбрано из прокладок для холодильников и автомобильных деталей.

Согласно четвертому аспекту настоящее изобретение предлагает способ получения изделия согласно третьему аспекту настоящего изобретения, причем вышеупомянутый способ включает:

стадию экструзии и/или термоформования изделия, или

стадию инъекционного формования изделия, с использованием модифицированного каучуком моновинилароматического полимера, определенного согласно первому аспекту настоящего изобретения, и/или полимера, полученной согласно второму аспекту настоящего изобретения.

#### **Краткое описание чертежей**

На чертеже представлены результаты испытания при трехточечном изгибе композиций согласно настоящему изобретению и сравнительных композиций.

#### **Подробное раскрытие изобретения**

Для цели настоящего изобретения представлены следующие определения В контексте данного документа термин "полимер" означает полимерное соединение, полученное посредством полимеризации мономеров, относящихся к одному или различным типам. Таким образом, родовое понятие "полимер" охватывает термин "гомополимер", обычно используемый для обозначения полимеров, полученных из мономеров одинакового типа, и термины "сополимер" и "интерполимер", которые определены ниже.

В контексте данного документа термины "сополимер", "интерполимер" и аналогичные термины означают полимер, полученный посредством полимеризации мономеров по меньшей мере двух различных типов. Указанные родовые понятия охватывают полимеры, полученные из мономеров двух или более различных типов, т.е. терполимеры, тетраполимеры и т. д.

В контексте данного документа термины "смесь", "полимерная смесь" и аналогичные термины означают композицию, состоящую из двух или более соединений, как правило, двух или более полимеров. При использовании в настоящем документе термины "смесь" и "полимерная смесь" также означают "реакторные смеси", например, когда мономер полимеризуется в присутствии полимера. Например, смесь может первоначально представлять собой смесь первого полимера и одного или более мономеров, которые затем полимеризуются с образованием второго полимера. Смесь может быть смешиваемой или не смешиваемой. Смесь может содержать или может не содержать разделенные фазы. Смесь может содержать или может не содержать одну или более доменных конфигураций, которые определяют методами просвечивающей электронной спектроскопии, рассеяния света, рассеяния рентгеновского излучения или любыми другими методами, известными в технике. Предпочтительные смеси (т.е. предпочтительные реакторные смеси) содержат две или более фаз. Например, смесь может содержать первую фазу, содержащую некоторую часть или всю массу моновинилароматического полимера, и вторую фазу, содержащую некоторую часть или всю массу каучука и mPAO.

В контексте данного документа термин "композиция" и аналогичные термины означают смесь или комбинацию двух или более компонентов. Композиция согласно настоящему изобретению представляет собой модифицированный каучуком моновинилароматический полимер, содержащий поли-альфа-олефин. Композиция может содержать другие полимерные или неполимерные компоненты (т.е. добавки), необходимые или желательные для конечного применения композиции.

Термины "содержащий", "содержит" при использовании в настоящем документе представляют собой синонимы терминов "включающий", "включает" имеют смысл включения без ограничения, не исключая дополнительные компоненты, элементы или технологические стадии, которые не были перечислены. Термины "содержащий", "содержит" и "содержать" также охватывают термины "состоящий из".

Указание диапазонов числовых значений посредством предельных значений, включает все целые числа и, где это уместно, дробные числа, находящиеся в пределах данного диапазона (например, диапазон от 1 до 5 может включать 1, 2, 3, 4 при описании, например, числа элементов, а также может включать 1,5, 2, 2,75 и 3,80 при описании, например, результатов измерений). Указание диапазонов числовых значений посредством предельных значений также включает сами предельные значения (например, диапазон от 1,0 до 5,0 включает обе точки 1,0 и 5,0). Любой диапазон числовых значений, представленный в настоящем документе, предназначен для включения всех находящихся в его пределах поддиапазонов.

Конкретные признаки, структуры, характеристики или варианты осуществления могут быть объединены любым подходящим образом, что является очевидным для специалиста в данной области техники из настоящего описания, в одном или более вариантах осуществления.

#### **Композиция**

Настоящее изобретение предлагает композицию, содержащую модифицированный каучуком моновинилароматический полимер, содержащий

70 мас.% или более моновинилароматической полимерной матрицы от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера,

от 2 до 12 мас.% по меньшей мере одного каучука от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера, и

от 0,1 до 3,4 мас.% полученных в присутствии металлоценового катализатора поли-альфа-олефинов (mPAO) от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера, причем mPAO имеет кинематическую вязкость, составляющую по меньшей мере 950 мм<sup>2</sup>/с при 40°C и не более чем 2000 мм<sup>2</sup>/с при 40°C при измерении согласно стандарту ISO 3104.

### Моновинилароматическая полимерная матрица

Моновинилароматические полимеры (т.е. гомополимеры и сополимеры) получают посредством полимеризации моновинилароматических мономеров, т.е. любых ароматических соединений, содержащих винильную группу. В качестве примера, моновинилароматические мономеры представляют собой одно или более соединений из стирола, винилтолуола, альфа-метилстирола, альфа-этилстирола, метил-4-стирола, метил-3-стирола, метокси-4-стирола, гидроксиметил-2-стирола, этил-4-стирола, этокси-4-стирола, диметил-3,4-стирола, хлор-2-стирола, хлор-3-стирола, хлор-4-метил-3-стирола, трет-бутил-3-стирола, дихлор-2,4-стирола, дихлор-2,6-стирола, винил-1-нафталина и винилантрацена. За пределы объема настоящего изобретения не выходит применение более чем одного моновинилароматического мономера. Предпочтительно, моновинилароматический мономер содержит или представляет собой стирол.

Моновинилароматический полимер представляет собой моновинилароматическую полимерную матрицу в модифицированном каучуком моновинилароматическом полимере. Концентрация моновинилароматических мономеров (т.е. концентрация стирола) составляет предпочтительно приблизительно 60 мас.% или более, более предпочтительно приблизительно 65 мас.% или более, более предпочтительно приблизительно 70 мас.% или более, более предпочтительно приблизительно 80 мас.% или более, более предпочтительно приблизительно 90 мас.% или более и наиболее предпочтительно приблизительно 93 мас.% или более от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера.

Моновинилароматический мономер может быть сополимеризован с одним или более из других разнообразных сополимеризующихся мономеров. Предпочтительные сомономеры включают нитрильные мономеры, такие как акрилонитрил, метакрилонитрил и фумаронитрил; (мет)акрилатные мономеры, такие как метилметакрилат или н-бутилакрилат; малеиновый ангидрид и/или н-арилмалеимиды, такие как н-фенилмалеимид, а также сопряженные и несопряженные диены и сложные алкилэферы акриловой или метакриловой кислоты. Примерные сополимеры представляют собой сополимеры стирола и акрилонитрила (SAN).

Как правило, сополимеры содержат сомономер в концентрации, составляющей 0,1 мас.% или более, предпочтительно 1 мас.% или более, более предпочтительно 2 мас.% или более и наиболее предпочтительно 5 мас.% или более от массы сополимера. Обычно сополимер содержит сополимер в концентрации, составляющей 40 мас.% или менее, предпочтительно 35 мас.% или менее, и наиболее предпочтительно 30 мас.% или менее от массы сополимера.

Согласно предпочтительному варианту модифицированный каучуком моновинилароматический полимер представляет собой модифицированный каучуком полистирол (HIPS) или модифицированный каучуком поли(стирол-акрилонитрил) (ABS). Более предпочтительно модифицированный каучуком моновинилароматический полимер представляет собой модифицированный каучуком полистирол (HIPS).

Молекулярную массу моновинилароматического полимера может быть охарактеризована среднечисленной молекулярной массой ( $M_n$ ), среднемассовой молекулярной массой ( $M_w$ ), z-средней молекулярной массой ( $M_z$ ), молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n$ ) или любой их комбинацией.

Молекулярная масса моновинилароматического полимера влияет на его механическую прочность. Согласно настоящему изобретению молекулярная масса должна быть достаточно высокой, чтобы композиция имела хорошее сопротивление растрескиванию при напряжении под воздействием окружающей среды, несмотря на то, что каучук присутствует в низкой концентрации (составляющей не более чем 12 мас.% от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера), и/или что моновинилароматический полимер обычно присутствует в высокой концентрации (составляющей по меньшей мере 70 мас.% от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера).

Согласно одному варианту среднемассовая молекулярная масса ( $M_w$ ) моновинилароматического полимера составляет по меньшей мере 130000 г/моль, предпочтительно по меньшей мере 140000 г/моль, и более предпочтительно по меньшей мере 150000 г/моль при определении методом гельпроникающей хроматографии. Среднемассовая молекулярная масса моновинилароматического полимера должна быть достаточно низкой, чтобы материал можно было легко получать и/или обрабатывать. Среднемассовая молекулярная масса моновинилароматического полимера может составлять предпочтительно не более чем 300000 г/моль, более предпочтительно не более чем 280000 г/моль, более предпочтительно не более чем 260000 г/моль и наиболее предпочтительно не более чем 240000 г/моль.

Молекулярно-массовое распределение ( $M_w/M_n$ ) моновинилароматического полимера составляет предпочтительно по меньшей мере 1,8, более предпочтительно по меньшей мере 2,0, еще более предпочтительно по меньшей мере 2,1. Молекулярно-массовое распределение моновинилароматического полимера предпочтительно составляет не более чем 4,0, более предпочтительно не более чем 3,5, еще более предпочтительно не более чем 3,0 и наиболее предпочтительно не более чем 2,5.

Моновинилароматический полимер предпочтительно имеет z-среднюю молекулярную массу ( $M_z$ ), составляющую по меньшей мере 250000 г/моль. Моновинилароматический полимер предпочтительно имеет z-среднюю молекулярную массу, составляющую не более чем 1000000 г/моль.

Модифицированный каучуком моновинилароматический полимер содержит 70 мас.% или более моновинилароматической полимерной матрицы от общей массы модифицированного каучуком монови-

нилароматического полимера и одного или более каучуков, предпочтительно 80 мас.% или более моновинилароматической полимерной матрицы, более предпочтительно 90 мас.% или более моновинилароматической полимерной матрицы.

#### **Каучуковый компонент**

Моновинилароматический полимер содержит по меньшей мере один каучук (например, эластомерный полимер), диспергированный в форме частиц каучука в моновинилароматической матрице. Каучук может представлять собой любой каучук, подходящий для повышения ударпрочности и/или сопротивления растрескиванию при напряжении под воздействием окружающей среды в случае своего присутствия в моновинилароматическом полимере. Каучук предпочтительно представляет собой ненасыщенный каучуковый полимер или другие полимеры, способные к образованию привитого сополимера в течение полимеризация моновинилароматического полимера.

Примерные каучуки представляют собой, без ограничения этилен-пропиленовый каучук (EPR), этилен-пропилен-диеновый каучук (EPDM), полибутадиен, сополимер акрилонитрила и бутадиена, полиизопрен, сополимер изопрена и акрилонитрила, стирол-бутадиеновый каучук (SBR), а также сополимеры, содержащие стирольные блоки и натуральный каучук. Более конкретно, сополимеры, содержащие стирольные блоки, преимущественно представляют собой сополимеры, содержащие стирольные блоки и блоки, которые составляет бутадиен, изопрен или смесь бутадиена и изопрена. Указанные блок-сополимеры могут представлять собой линейный блок-сополимеры или звездообразные блок-сополимеры, гидрированные и/или функционализированные. Предпочтительно в качестве каучука выбирают полибутадиен, полиизопрен, сополимеры бутадиена и/или изопрена со стиролом и натуральный каучук.

Каучук в модифицированных каучуком полимерах согласно настоящему изобретению обычно присутствует в количестве, составляющем не более чем 15 мас.% от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера, предпочтительно не более чем 12 мас.%, более предпочтительно не более чем 10 мас.%, еще более предпочтительно не более чем 8 мас.%. Как правило, каучук присутствует в количестве, составляющем по меньшей мере 2 мас.% от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера, предпочтительно по меньшей мере 3 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 4 мас.% и еще более предпочтительно по меньшей мере 5 мас.%. Как правило, изделия HIPS содержат меньше каучука, чем изделия ABS.

Чтобы обеспечивать достаточную начальную ударную вязкость и достаточное значение ESCR, частицы каучука в композициях согласно настоящему изобретению, как правило, имеют объемный медианный диаметр D50(v), составляющий по меньшей мере 1 микрометр (мкм), предпочтительно по меньшей мере 2 мкм, и наиболее предпочтительно по меньшей мере 3 мкм и, как правило, не более чем 12 мкм, предпочтительно не более чем 10 мкм, еще более предпочтительно не более чем 9 мкм, предпочтительно не более чем 8 мкм.

#### **Полученный в присутствии металлоценового катализатора поли-альфа-олефиновый (mPAO) компонент**

Модифицированный каучуком моновинилароматический полимер дополнительно содержит по меньшей мере один mPAO в диспергированной фазе.

Полученные в присутствии металлоценового катализатора поли-альфа-олефины (mPAO), подходящие для настоящего изобретения, представляют собой низкомолекулярные полимеры (также называемые термином "олигомеры"), которые составляют альфа-олефины, содержащие от по меньшей мере 6 атомов углерода до приблизительно 20 атомов углерода, и могут представлять собой гомополимеры или сополимеры двух или более из указанных мономерных звеньев, при условии, что полимерная композиция будет соответствовать предусмотренным ниже требованиям в отношении mPAO. Типичные mPAO, подходящие для применения согласно настоящему изобретению, содержат мономерные звенья (т.е. мономеры), содержащие по меньшей мере 6, предпочтительно по меньшей мере 8, более предпочтительно по меньшей мере 10 атомов углерода и максимально 20 атомов углерода, предпочтительно 18, более предпочтительно 16, и наиболее предпочтительно максимально 14 атомов углерода.

Согласно одному варианту mPAO представляют собой, без ограничения, олигомеры одного или более мономеров, представляющих собой гексен, октен, децен, додецен и тетрадецен, в том числе, в частности, "соолигомеры", которые получают из смесей двух или более из указанных мономеров, причем данные смеси мономеров часто получают способами получения мономеров. Эти полученные mPAO являются коммерчески доступными. В соответствии с настоящим изобретением, могут быть также использованы смеси двух или более mPAO. Однако если mPAO представляет собой смесь двух или более mPAO, имеющих различные значения вязкости и/или индекса вязкости, то смесь должна иметь значения вязкости и/или индекса вязкости в пределах предусмотренных диапазонов. Когда используют комбинации или смеси mPAO, их можно смешивать любым способом до реактора, в реакторе или после реактора.

Согласно настоящему изобретению используемые PAO получают в присутствии металлоценового катализатора, и они представляют собой mPAO. Металлоценовые катализаторы представляют собой соединения переходных металлов группы IV Периодической системы элементов, таких как титан, цирконий, гафний и т. д., и имеют координированную структуру, содержащую металл и лиганды, представ-

ляющие собой соединения одной или двух групп, включая циклопентадиенил, инденил, флуоренил или их производные. Металлоцены содержат единственный металлический центр, что обеспечивает улучшенное регулирование разветвления и молекулярно-массового распределения олигомеров.

Металлоценовые компоненты, используемые для получения подходящих mPAO, могут представлять собой простые металлоцены, замещенные металлоцены или мостиковые металлоценовые катализаторы, которые активирует или промотирует, например, метилалюмоксан (MAO) или некоординирующий анион, такой как N,N-тетраakis(перфторфенил)борат диметиланилина или другой эквивалентный анион, необязательно с соактиваторами, представляющими собой, как правило, соединения триалкилалюминия. Соответствующий способ и процессы полимеризации описывают многочисленные патенты, например, WO 02/14384.

Металлоценовый компонент может быть нанесен на носитель, согласно любому способу, известному в данной области техники. Если он является нанесенным, то носитель, используемый согласно настоящему изобретению, может представлять собой любое органическое или неорганическое твердое вещество, в частности, пористый носитель, такой как диоксид кремния, тальк, неорганические оксиды, а также и смолистые материалы-носители, такие как полиолефин. Предпочтительно материал-носитель представляет собой неорганический оксид, присутствующий в тонкоизмельченной форме.

Применение полученных в присутствии металлоценового катализатора PAO (mPAO) в соответствии с настоящим изобретением имеет несколько преимуществ по сравнению с традиционными PAO. Одно из преимуществ заключается в самой структуре PAO. По существу, в то время как традиционные PAO представляют собой статистическое распределение коротких и длинных боковых цепей, mPAO представляют собой однородную гребнеобразную структуру, в которой отсутствуют короткие боковые цепи. Эта структура mPAO играет важную роль в свойствах, которые они проявляют. Например, mPAO обычно имеют более высокий индекс вязкости, чем традиционные PAO, минеральные масла и PIB. Высокий индекс вязкости обеспечивает лучшую защиту при высокой температуре и повышенную текучесть при низкой температуре. Кроме того, mPAO обычно проявляют меньшую температуру текучести, чем PAO, минеральные масла и PIB, что представляет собой интерес для низкотемпературных применений. Согласно предположениям, структура mPAO также должна обеспечивать улучшенную консистенцию конечного изделия, чем консистенция, получаемая в случае PAO.

В соответствии с настоящим изобретением, модифицированный каучуком моновинилароматический полимер содержит от 0,1 до 3,4 мас.% mPAO от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера, имея кинематическую вязкость, составляющую по меньшей мере 950 мм<sup>2</sup>/с при 40°C при измерении согласно стандарту ISO 3104.

Неожиданно было обнаружено, что добавление имеющих высокую вязкость mPAO в модифицированный каучуком моновинилароматический полимер повышает ESCR композиции, в то время как имеющие меньшие значения вязкости mPAO оказались менее эффективными. Кроме того, было обнаружено, что это повышение ESCR может быть достигнуто при низких концентрациях mPAO.

Согласно предпочтительному варианту mPAO присутствует в количестве, составляющем по меньшей мере 0,3 мас.% от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера, предпочтительно по меньшей мере 0,4 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 0,8 мас.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 1,0 мас.%, и наиболее предпочтительно по меньшей мере 1,1 мас.%.

Согласно другому варианту mPAO присутствует в количестве, составляющем не более чем 3,3 мас.% от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера, предпочтительно не более чем 3,2 мас.% предпочтительно не более чем 3,0 мас.% предпочтительно не более чем 2,8 мас.% предпочтительно не более чем 2,5 мас.%, более предпочтительно не более чем 2,0 мас.%, еще более предпочтительно не более чем 1,8 мас.% и наиболее предпочтительно не более чем 1,5 мас.%.

Согласно предпочтительному варианту настоящего изобретения кинематическая вязкость mPAO составляет по меньшей мере 1000 мм<sup>2</sup>/с при 40°C и предпочтительно по меньшей мере 1100 мм<sup>2</sup>/с при 40°C при измерении согласно стандарту ISO 3104. Предпочтительно кинематическая вязкость mPAO составляет не более чем 1800 мм<sup>2</sup>/с при 40°C, предпочтительно не более чем 1500 мм<sup>2</sup>/с при 40°C и более предпочтительно не более чем 1400 мм<sup>2</sup>/с при 40°C при измерении согласно стандарту ISO 3104.

Согласно другому предпочтительному варианту кинематическая вязкость mPAO составляет по меньшей мере 100 мм<sup>2</sup>/с при 100°C, предпочтительно по меньшей мере 110 мм<sup>2</sup>/с при 100°C, и/или кинематическая вязкость mPAO составляет не более чем 200 мм<sup>2</sup>/с при 100°C и предпочтительно не более чем 190 мм<sup>2</sup>/с при 100°C при измерении согласно стандарту ISO 3104.

Согласно предпочтительному варианту настоящего изобретения mPAO имеет индекс вязкости, составляющий по меньшей мере 200 при определении согласно стандарту ISO 2909.

mPAO согласно настоящему изобретению имеют температуру текучести, составляющую менее чем -20°C, предпочтительно менее чем -25°C, более предпочтительно менее чем -30°C и наиболее предпочтительно менее чем -35°C при определении согласно стандарту ISO 3016.

#### **Дополнительные добавки для композиции**

Композиции согласно настоящему изобретению может дополнительно содержать один или более

наполнителей и/или добавок при том условии, что они не воздействуют неблагоприятным образом на желательные комбинации свойств, которые могли быть получены в ином случае, или что они предпочтительно улучшают одно или более из свойств.

Например, пластификаторы (предпочтительно минеральное масло и/или полиизобутен) представляют собой один из типов добавок, которые могут улучшать ESCR HIPS или других модифицированных каучуком моновинилароматических полимеров, таких как ABS. Указанные материалы добавляют в известных количествах с применением традиционного оборудования и технологий. Другие примерные наполнители представляют собой тальк, карбонат кальция, органоглина, стеклянные волокна, мраморная пыль, цементная пыль, полевой шпат, диоксид кремния или стекло, тонкодисперсный диоксид кремния, силикаты, оксид алюминия, разнообразные соединения фосфора, бромид аммония, оксид сурьмы(III), оксид цинка, борат цинка, сульфат бария, кремнийорганические соединения, силикат алюминия, силикат кальция, оксиды титана, стеклянные микросферы, мел, слюда, глины, волластонит, октамолибдат аммония, терморасширяющиеся соединения, вспениваемый графит и смеси двух или более из указанных материалов. Наполнители могут нести или содержать разнообразные поверхностные покровные или пропитывающие вещества, такие как силаны, жирные кислоты и т.д.

Согласно одному варианту композиция содержит пластификатор, предпочтительно представляющий собой минеральное масло и/или полиизобутен. Предпочтительно, концентрация пластификатора (т.е. концентрация минерального масла и/или полиизобутена) составляет более чем 0,1 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 0,5 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 0,8 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 1,0 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 1,5 мас.% и наиболее предпочтительно по меньшей мере 2,0 мас.% от общей массы композиции. Концентрация пластификатора (т.е. концентрация минерального масла и/или полиизобутена), если его используют, составляет предпочтительно не более чем 6 мас.%, более предпочтительно не более чем 5 мас.%, еще более предпочтительно не более чем 4 мас.%, еще более предпочтительно не более чем 3,5 мас.%, и наиболее предпочтительно не более чем 3,0 мас.% от общей массы композиции.

Минеральные масла имеют типичную кинематическую вязкость при 40°C, составляющую от 65 до 100 мм<sup>2</sup>/с, предпочтительно приблизительно 70 мм<sup>2</sup>/с при определении согласно стандарту ISO 3104. Согласно одному варианту массовое соотношение пластификатора и mPAO в композиции составляет не более чем 1:1, предпочтительно не более чем 1:0,75.

Согласно одному варианту массовое соотношение пластификатора и mPAO в композиции составляет не более чем 1:50, предпочтительно не более чем 1:10, более предпочтительно не более чем 1:4, более предпочтительно не более чем 1:0,75.

Согласно другому варианту массовое соотношение пластификатора и mPAO в композиции составляет по меньшей мере 1:0,1, предпочтительно по меньшей мере 1:0,2.

Кроме того, другие добавки представляют собой огнезащитные вещества, такие как галогенированные органические соединения. Композиция может также содержать такие добавки, как, например, антиоксиданты (т.е. пространственно-затрудненные фенолы, такие как, например, IRGANOX™1076), присадки для облегчения выемки изделий из форм, технологические добавки, не представляющие собой минеральное масло (например, другие масла, органические кислоты, такие как стеариновая кислота, соли металлов и органических кислот), красители или пигменты, при том условии, что они не ухудшают желательные физические или механические свойства композиций согласно настоящему изобретению.

Композиции согласно настоящему изобретению могут содержать полимеры, не представляющие собой моновинилароматические полимеры и mPAO. Другие примерные полимеры представляют собой, без ограничения, этиленовый полимер (т.е. полиэтилен низкой плотности (LDPE), полиэтилен сверхнизкой плотности (ULDPE), полиэтилен средней плотности (MDPE), линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE), полиэтилен высокой плотности (HDPE), однородно разветвленный линейный этиленовый полимер, практически линейный этиленовый полимер, модифицированные привитые этиленовые полимеры, интерполимер этилена и винилацетата, интерполимер этилена и акриловой кислоты, интерполимер этилена и этилацетата, интерполимер этилена и метакриловой кислоты, иономер этилена и метакриловой кислоты и т. п.), традиционный полипропилен (т.е. гомополимер полипропилена, сополимер полипропилена, статистический блочный интерполимер полипропилена и т. п.), простополиэфирный блочный сополимер (т.е. PEBAx), полифениленовый простой эфир, сложнополиэфирный сополимер, сложнополиэфирный/простополиэфирный блочный полимер (т.е. NYTEL), интерполимер этилена и монооксида углерода (т.е. сополимер этилена и монооксида углерода или ECO), терполимер этилена, акриловой кислоты и монооксида углерода (EAACO), терполимер этилена, метакриловой кислоты и монооксида углерода (EMAACO), терполимер этилена, винилацетата и монооксида углерода (EVACO) и сополимер стирола и монооксида углерода (SCO)), полиэтилентерефталат (PET), хлорированный полиэтилен, интерполимер стирол-бутадиен-стирол (SBS), интерполимер стирол-этилен-бутадиен-стирол (SEBS), а также подобные им соединения и смеси двух или более из других указанных полимеров. Полиолефины, которые могут содержать один или более других полимеров, представляют собой высокомолекулярные и низкомолекулярные полиолефины, а также насыщенные и ненасыщенные полиолефины.

Если композиция содержит один или более других полимеров, то другие полимеры, как правило,

присутствуют в количестве, составляющем не более чем 20 мас.% от общей массы композиции, предпочтительно не более чем 15 мас.%, более предпочтительно не более чем 10 мас.%, более предпочтительно не более чем 5 мас.%, и наиболее предпочтительно не более чем 2 мас.% от общей массы композиции.

#### **Способ получения композиции**

Изобретение предлагает способ получения композиции, содержащей модифицированный каучуком моновинилароматический полимер, причем вышеупомянутый способ включает стадию полимеризации реакционной смеси моновинилароматического мономера, одного или более каучуков и одного или более полученных в присутствии металлоценового катализатора поли-альфа-олефинов (mPAO), и при этом один или более mPAO присутствуют в количестве, составляющем от 0,1 до 3,4 мас.% от общей массы смеси.

Можно объединять или смешивать mPAO с моновинилароматическим полимером, осуществляя любой способ объединения или смешивания до реактора, в реакторе или после реактора.

Согласно одному варианту настоящего изобретения компонент(ы) mPAO, которые указаны выше, вводят в форме мономера в процесс полимеризации моновинилароматического полимера, предпочтительно в раствор мономера, во вводимый раствор, содержащий растворенный каучук, или любым иным путем в течение или до инициирования реакции полимеризации. Предпочтительно mPAO вводят до инициирования реакции полимеризации.

Таким образом, согласно одному варианту способ согласно настоящему изобретению включает следующие стадии:

а) введение реакционной смеси, содержащей по меньшей мере один моновинилароматический мономер, по меньшей мере один каучук, по меньшей мере один mPAO, имеющий кинематическую вязкость, составляющую по меньшей мере 950 мм<sup>2</sup>/с при 40°C и не более чем 2000 мм<sup>2</sup>/с при 40°C при измерении согласно стандарту ISO 3104, и необязательный инициатор свободно-радикальной полимеризации в фазоинверсионный реактор и полимеризацию реакционной смеси в фазоинверсионном реакторе до уровня выше точки инверсии реакционной смеси с получением первой полимеризационной смеси, содержащей по меньшей мере каучук и mPAO;

б) введение первой полимеризационной смеси в полимеризационный реактор с получением второй полимеризационной смеси;

с) необязательное введение второй полимеризационной смеси в по меньшей мере один последующий реактор для постинверсионной полимеризации третьей полимеризационной смеси, кроме того, при этом реакционная смесь содержит по меньшей мере один моновинилароматический мономер, по меньшей мере один каучук и по меньшей мере один mPAO в пропорциях эффективных для получения модифицированного каучуком моновинилароматического полимера, содержащего:

70 мас.% или более моновинилароматической полимерной матрицы от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера,

от 2 до 12 мас.% по меньшей мере одного каучука от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера, и

от 0,1 до 3,4 мас.% полученных в присутствии металлоценового катализатора поли-альфа-олефинов (mPAO) от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера.

Согласно одному варианту стадию (а) осуществляют в два или более этапов, включающих:

а1) введение реакционной смеси, содержащей по меньшей мере один моновинилароматический мономер, по меньшей мере один каучук, по меньшей мере один mPAO и необязательный инициатор свободно-радикальной полимеризации в преинверсионный реактор и полимеризацию реакционной смеси в реакторе до уровня ниже точки инверсии реакционной смеси с получением преполимеризационной смеси;

а2) введение преполимеризационной смеси в фазоинверсионный реактор и полимеризацию преполимеризационной смеси до уровня выше точки инверсии преполимеризационной смеси с получением первой полимеризационной смеси.

Согласно одному варианту реакционную смесь получают, растворяя отдельно по меньшей мере один каучук с получением исходного раствора, содержащего растворенный каучук, и по меньшей мере один mPAO с получением исходного раствора, содержащего растворенный mPAO, и добавляя исходный раствор, содержащий по меньшей мере один растворенный mPAO, в исходный раствор, содержащий растворенный каучук, и необязательно добавляя инициатор свободно-радикальной полимеризации с получением реакционной смеси.

Согласно другому варианту реакционную смесь получают, растворяя по меньшей мере один каучук с получением исходного раствора, содержащего растворенный каучук, добавляя по меньшей мере один mPAO в исходный раствор, содержащий растворенный каучук, и растворяя по меньшей мере один mPAO в присутствии исходного раствора, содержащего растворенного каучука, и необязательно добавляя инициатор свободно-радикальной полимеризации с получением реакционной смеси.

Согласно следующему варианту реакционную смесь получают, растворяя по меньшей мере один mPAO с получением исходного раствора, содержащего растворенный mPAO, добавляя по меньшей мере один каучук в исходный раствор, содержащий растворенный mPAO, и растворяя по меньшей мере один

каучук в присутствии исходного раствора, содержащего растворенный mPAO, и необязательно добавляя инициатор свободно-радикальной полимеризации с получением реакционной смеси.

Согласно другому варианту реакционную смесь получают, растворяя одновременно по меньшей мере один каучук и по меньшей мере mPAO с получением раствора, содержащего растворенный каучук и mPAO, и необязательно добавляя инициатор свободно-радикальной полимеризации с получением реакционной смеси.

Согласно одному варианту реакционная смесь дополнительно содержит по меньшей мере одну добавку, в качестве которой выбирают пластификатор, огнезащитный материал, наполнитель и полимер, не представляющий собой моновинилароматический полимер, а также по меньшей мере один mPAO. Предпочтительно реакционная смесь содержит по меньшей мере одну добавку, представляющую собой пластификатор и предпочтительно представляющую собой минеральное масло и/или полиизобутен. Указанные добавки растворяют отдельно или совместно по меньшей мере с одним каучуком и/или по меньшей мере с одним mPAO.

Согласно одному варианту первая реакционная смесь содержит разбавители, такие как этилбензол, толуол, ксилол, или их комбинацию. В первой реакционной смеси каучук растворен в одном или более моновинилароматических мономерах, предпочтительно представляющих собой стирол.

Предпочтительно до постинверсионной полимеризации реакция полимеризации происходит в двух или более последовательно соединенных реакторах.

Явление инверсии фаз хорошо известно специалисту в данной области техники и далее объясняется на примере моновинилароматического мономера, представляющего собой стирол. Первую реакционную смесь полимеризуют в преинверсионных условиях, в которых непрерывная фаза представляет собой раствор, содержащий каучук и стирол, а дисперсная фаза содержит стирол и полистирол. По мере протекания реакции превращения стирола в полистирол и увеличения количества полистирола происходит инверсия фаз, после которой смесь полистирола и стирола образует непрерывную фазу, в которой диспергированы частицы каучука. Эту реакцию полимеризации можно проводить в одном реакторе на стадии (a) или по меньшей мере в двух реакторах на этапах (a1) и (a2), когда осуществляют по меньшей мере два этапа.

Регулирование размера частиц каучука осуществляют посредством регулирования технологических параметров (содержание твердых частиц, пероксид, температура, содержание разбавителя и т. д.), главным образом, в этом конкретном реакторе, а также в расположенном выше по потоку реакторе, если он присутствует. Регулирование параметров хорошо известно специалисту в данной области техники.

Типичные инициаторы свободно-радикальной полимеризации представляют собой азосоединения и пероксиды. Примерами пероксидов являются трет-бутилпероксибензоат, трет-бутилпероксиацетат, дитрет-бутилпероксид, дибензоилпероксид, дилауроилпероксид, 1,1-бис-трет-бутилпероксициклогексан, 1,1-бис-трет-бутилперокси-3,3,5-триметилциклогексан и дикумилпероксид.

В качестве по меньшей мере одного преинверсионного реактора и фазоинверсионного реактора могут быть индивидуально выбраны вертикально расположенный реактор идеального вытеснения (PFR), горизонтально расположенный реактор идеального вытеснения (PFR) и корпусной реактор с непрерывным перемешиванием (CSTR). Согласно одному варианту по меньшей мере один из преинверсионного реактора и фазоинверсионного реактора оборудованы мешалками.

Согласно одному варианту по меньшей мере один преинверсионный реактор эксплуатируют при температуре, составляющей по меньшей мере 110°C, предпочтительно от 115 до 150°C, более предпочтительно от 120 до 140°C и наиболее предпочтительно от 125 до 135°C.

Предпочтительно на стадии (b) первую полимеризационную смесь вводят в полимеризационный реактор, который представляет собой реактор идеального вытеснения (PFR).

Согласно одному варианту модифицированный каучуком моновинилароматический полимер, выходящий из конечного реактора полимеризации или постполимеризационного реактора, направляют в блок удаления летучих веществ, чтобы удалить летучие компоненты перед стадией экструзии. Блок удаления летучих веществ может содержать предварительный нагреватель.

Таким образом, предпочтительно способ дополнительно включает следующие стадии:

d) стадия удаления летучих веществ, включающая введение полученной полимеризационной смеси в один или более блоков удаления летучих веществ для удаления летучих компонентов и сшивания каучука, и

e) необязательная стадия экструзии.

Если композиция содержит добавки, такие как минеральное масло, они могут быть введены в реакционную смесь или в любой точке процесса полимеризации вплоть до конечного полимеризационного реактора включительно, как хорошо известно специалисту в данной области техники.

Способ включает регулирование размеров частиц каучука, причем вышеупомянутое регулирование включают определение содержания твердых частиц в фазоинверсионном реакторе согласно способам, хорошо известным в технике.

В качестве альтернативы, компонент mPAO может быть введен в моновинилароматическую полимерную смолу посредством любых из обычных хорошо известных технологий смешивания, которые ис-

пользуют для других добавок.

### Изделия

Изделия согласно настоящему изобретению (полученные из композиции согласно настоящему изобретению) выбраны из пленок, волокон, листовых структур, формованных предметов (таких как детали приборов и автомобилей), шлангов, прокладок для холодильников и других целей, компонентов одежды и обуви, уплотнителей и т. д. Изделия получают любым способом изготовления и/или формования, таким как экструзия, литье, инъекционное формование, выдувное формование, термоформование и т.д.

Настоящее изобретение может быть дополнительно проиллюстрировано посредством следующих примеров, хотя следует понимать, что указанные примеры представлены исключительно для целей иллюстрации и не предназначены для ограничения объема настоящего изобретения, если конкретно не указано иное условие.

### Примеры

Методы исследований.

Кинематическую вязкость при 100°C (мм<sup>2</sup>/с) определяли согласно стандарту ISO 3104.

Кинематическую вязкость при 40°C (мм<sup>2</sup>/с) определяли согласно стандарту ISO 3104.

Следует отметить, что стандарт ISO 3104 соответствует стандарту ASTM D445-03.

Индекс вязкости определяли согласно стандарту ISO 2909.

Температуру воспламенения в открытом тигле Кливленда (COC) (°C) определяли согласно стандарту ISO 2592.

Температуру текучести (°C) определяли согласно стандарту ISO 3016.

Скорость течения расплава композиции измеряли согласно стандарту ISO 1133. Для полистирола скорость течения расплава (M15) измеряли согласно стандарту ISO 1133 в условиях Н при 200°C под нагрузкой 5 кг.

Молекулярная масса. Молекулярная масса может быть измерена с применением гелепроникающей хроматографии. Могут быть использованы различные растворители, причем типичный растворитель представляет собой тетрагидрофуран. Для калибровки могут быть использованы полистирольные стандарты.

Средние значения молекулярной массы, используемые для установления соотношений между молекулярной массой и свойствами, представляют собой среднечисленная ( $M_n$ ), среднемассовая ( $M_w$ ) и z-средняя ( $M_z$ ) молекулярные массы. Указанные средние значения определяют посредством следующих выражений с применением вычисленных значений  $M_i$ :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i W_i / M_i} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i h_i / M_i}$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i}{\sum_i M_i}$$

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i^2}{\sum_i h_i M_i}$$

Здесь  $N_i$  и  $W_i$  представляют собой, соответственно, число и массу молекул, имеющих молекулярную массу  $M_i$ . Как правило, значения  $M_w$ ,  $M_z$  и  $M_n$  определяют посредством гелепроникающей хроматографии с применением для калибровки полистирольных стандартов с узкими диапазонами молекулярной массы.

D50(v) (мкм) - объемный медианный диаметр частиц каучука измеряли посредством лазерного рассеяния света с применением анализатора размеров частиц HORIBA 920 от компании Horiba Scientific. Образцы суспендировали в метилэтилкетоне в концентрации, составляющей приблизительно 1 мас.%. Размер частиц подтверждали посредством сканирующей электронной микроскопии (SEM).

Ударную вязкость по Изоду с надрезом измеряли при 23°C согласно стандарту ISO 180.

Температуру размягчения по Вика В50 измеряли согласно стандарту ISO 306 при скорости нагревания 50°C/ч под нагрузкой 50 Н.

Испытание бруска по Доу использовали для определения сопротивления напряжению под воздействием окружающей среды для исследуемых образцов, сформованных согласно стандарту ISO 527 1A, которые подвергали фиксированной деформации изгиба, составляющей 1,36%, в присутствии товарного оливкового масла (Puguet). Результат представляет собой соотношение удлинения при разрыве напряженного образца и его исходного удлинения при разрыве (например, нормированного удлинения при разрыве). Типичная продолжительность напряжения составляла 1, 2, 3, 4 и 7 суток.

Испытание при трехточечном изгибе (ЗРВТ). Исследуемые образцы, эквивалентные центральной части исследуемого образца согласно стандарту ISO 3167 1A, подвергали постоянному напряжению в присутствии изопропилпальмитата в системе трехточечного изгиба. Испытание повторяли при различ-

ных напряжениях. Результат представляет собой время разрыва.

Количество РВu в конечной смоле определяли методом ЯМР  $^1\text{H}$ .

Навеску 100 г образца помещали в небольшой флакон. Во флакон добавляли 1 мл  $\text{CDCl}_3$  и 1 каплю триметилсилана (TMS). Образец встряхивали при комнатной температуре (приблизительно  $22^\circ\text{C}$ ) до тех пор, пока раствор не становился гомогенным. После этого гомогенный раствор помещали в пробирку диаметром 5 мм для образцов ЯМР.

Стандартный спектр ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали, применяя 32-кратное сканирование и импульс  $90^\circ$  на приборе Bruker с рабочей частотой 400 МГц.

Временное разрешение: 32к.

Область развертки: 15 м. д. с центром 5,5 м. д.

Задержка между сканированиями: 10 с.

Скорость вращения: 20 Гц.

Температура:  $25^\circ\text{C}$ .

Перед осуществлением преобразования Фурье возможно применение экспоненциального умножения с небольшим коэффициентом уширения спектральных линий ( $\text{LB} = 0,3$ ). Спектр фазировали, и линейную фоновую поправку применяли в диапазоне от 11 до -1 м.д.

Сигнал TMS соответствовал 0 м.д.

Сигналы интегрировали, и нормированные площади для каждого соединения вычисляли по интегрированным площадям. Композицию нормировали на 100%.

Содержание РВu в смоле определяли следующим образом:

$$\text{РВu (мас. \%)} = 100 \cdot 54 \cdot \text{площадь РВu} / (104 \cdot \text{площадь PS} + 7 \cdot (\text{алифатическая площадь} -$$

$$3 \cdot \text{площадь PS} - 4 \cdot \text{площадь РВu}) + 54 \cdot \text{площадь РВu}$$

$$\text{Здесь площадь РВu} = (\text{площадь от } 6 \text{ м.д. до } 4 \text{ м.д.}) / 2 \quad \text{Площадь PS} = (\text{площадь от } 9 \text{ м.д. до } 6 \text{ м.д.}) / 5$$

$$\text{Алифатическая площадь} = \text{площадь от } 4 \text{ м.д. до } 0,2 \text{ м.д.}$$

Количество минерального масла, mPAO, PIB: содержание минерального масла (MO), mPAO и PIB (мас.%) в смоле может быть определено следующим образом:

$$[\text{MO}]f = ([\text{MO}]i \cdot 100) / (\text{SC})$$

$$[\text{mPAO}]f = ([\text{mPAO}]i \cdot 100) / (\text{SC})$$

$$[\text{PIB}]f = ([\text{PIB}]i \cdot 100) / (\text{SC})$$

где

$[\text{X}]i$  (мас.%) представляет собой количество X, введенного в рецептуру (X представляет собой MO, mPAO, или PIB),

$[\text{X}]f$  (мас.%) представляет собой содержание X в конечной смоле (X представляет собой MO, mPAO или PIB),

SC (мас.%) представляет собой конечное содержание твердых частиц и вычисляется следующим образом:

$$\text{SC} = ([\text{РВu}]i / [\text{РВu}]f) \cdot 100$$

где

$[\text{РВu}]i$  (мас.%) представляет собой количество РВu, введенного в рецептуру,  $[\text{РВu}]f$  (мас.%) представляет собой содержание РВu в конечной смоле, определяемое методом ЯМР.

Настоящее изобретение иллюстрируют следующие неограничивающие примеры.

### Примеры

В табл. 1 представлено сравнение свойств mPAO и свойств PIB. mPAO1, mPAO2 и mPAO3 соответствуют продуктам Durasyn® 180R, Durasyn® 180I и Durasyn® 174I, которые поставляют на продажу компания INEOS Oligomers. Они представляют собой поли-альфа-олефины высокой вязкости, полностью синтезированные и гидрированные углеводородные основные текучие среды из исходного линейного C10-альфа-олефина. PIB представляет собой продукт PIB H100 от компании Ineos.

mPAO1 и mPAO3 представляют собой сравнительные mPAO, в то время как mPAO2 представляют собой mPAO в соответствии с настоящим изобретением.

Таблица 1. Свойства mPAO и PIB

	mPAO1 (Durasyn® 180R)	mPAO2 (Durasyn® 180I)	mPAO3 (Durasyn® 174I)	PIB (H100)
Кинематическая вязкость при 100°C, мм <sup>2</sup> /с	98	35	50	220
Кинематическая вязкость при 40°C, мм <sup>2</sup> /с	927	1250	411	-
Индекс вязкости	197	216	186	-
Температура воспламенения СОС (°С)	290	304	286	170
M <sub>w</sub> (Да)	2300	2700	1720	-
Температура текучности (°С)	-40	-37	-47	-

Реакции полимеризации осуществляли в лабораторном реакторе, используя следующую рецептуру: 6,2 мас.% РВи, 1,1 мас.% минеральное масло, 0 или 1 мас.% PIB. После получения 3 кг каждой сравнительной смолы (C0 и C1), соответственно, 0,4 мас.% и 1,2 мас.% mPAO1, mPAO2 или mPAO3 добавляли в секцию растворения вместо PIB. Следующую полимеризацию осуществляли, заменяя PIB на 2,5 мас.% mPAO2. остальные условия полимеризации оставались неизменными. В табл. 2 подробно представлены условия полимеризации и состав рецептуры.

Таблица 2. Условия полимеризации и состав рецептуры

	C0 Без PIB Без mPAO	C1 PIB H100	C2 mPAO1	C3 mPAO1	C4 mPAO2	C5 mPAO2	C6 mPAO2	C7 mPAO3	C8 mPAO3
Стирол (мас.%)	82,3	81,5	81,5	81,5	81,5	82,3	80	81,5	82,3
Этилбензол (мас.%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Каучук (мас.%)	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
PIB или mPAO (мас.%)	0	1,2	1,2	0,4	1,2	0,4	2,5	1,2	0,4
Минеральное масло (мас.%)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Нормальный додecilмеркаптан (NDM) (ppm)	250	250	250	250	250	250	250	250	250
Пероксид (ppm)	225	225	225	225	225	225	225	225	225

Во всех экспериментах использовали пероксид Luperox 331. Использовали каучук Buna CB550T от компании Lanxess. Buna CB550T представляет собой имеющий низкое содержание цис-изомера и среднюю вязкость бутадиеновый каучук, полученный с литиевым катализатором, для которого вязкость 5,43% раствора в толуоле составляет 163 мПа·с при определении согласно стандарту ISO 3105.

Используемое минеральное масло Fina Vestan (кинематическая вязкость при 40°C составляла 68 мм<sup>2</sup>/с согласно стандарту ISO3104).

Композиции C4, C5 и C6 являются композициями согласно настоящему изобретению. Другие композиции являются сравнительными композициями.

В табл. 3 представлены свойства композиций.

Таблица 3. Свойства композиций

	C0 Без PIB Без mPAO	C1 PIB H100	C2 mPAO1	C3 mPAO1	C4 mPAO2	C5 mPAO2	C6 mPAO2	C7 mPAO3	C8 mPAO3
Содержание РВи (мас.%)	8	7,9	7,1	7	7,4	8	7,9	7,3	7,6
Содержание твердых частиц	77,5	78,5	87,3	88,6	83,8	77,5	78,5	84,9	81,6

(мас.%)									
Содержание минерального масла (мас.%)	1,4	1,4	1,3	1,2	1,3	1,4	1,4	1,3	1,3
Содержание РІВ (мас.%)	0	1,5	0	0	0	0	0	0	0
Содержание мРАО (мас.%)	0	0	1,4	0,5	1,4	0,5	3,2	1,4	0,5
МІ5 (г/10 мин)	3,5	4,6	4,7	4,7	4,5	4,1	3,1	4,1	4,1
М <sub>w</sub> (кДа)	168	160	164	156	156	155	161	153	154
М <sub>n</sub> (кДа)	71	76	71	68	66	62	61	61	61
М <sub>z</sub> (кДа)	289	268	277	269	268	275	281	271	273
М <sub>w</sub> /М <sub>n</sub>	2,4	2,1	2,3	2,3	2,4	2,5	2,6	2,5	2,5
D50(v) (мкм)	3,6	5,1	4,4	5,5	6,2	6,0	3,9	5,4	6,0
Ударная вязкость по Изоду с V-образным надрезом при 23°C (Дж/м <sup>2</sup> )	Нет данных	12,3	11,4	11,0	9,9	11,7	Нет данных	11,4	10,9
Температура размягчения по Вика В50 (°C)	90	88,6	89,5	90,8	89,9	90,3	87,6	89,6	90,3

Сопротивление растрескиванию при напряжении продуктов анализировали в испытании бруска по Доу и в испытании при трехточечном изгибе. Результаты подробно представлены в табл. 4 и на фиг. 1.

Испытание бруска по Доу представляет собой усовершенствованное измерение удлинения при разрыве для образцов НІРS, содержащих 3,3 мас.%, 1,6 мас.% и 0,5 мас.% мРАО<sub>2</sub>, через 7 суток. Имеющие меньшую вязкость мРАО<sub>1</sub> и мРАО<sub>3</sub> не улучшают свойства растяжения по сравнению с РІВ через 7 суток. Этот результат оказался неожиданным, поскольку улучшение свойств растяжения наблюдали при низких концентрациях мРАО, составляющих лишь 0,5 мас.%.

Повышенное сопротивление растрескиванию при напряжении образца НІРS, содержащего 1,6 мас.% мРАО<sub>2</sub> высокой вязкости (Durasyn 180I) подтверждено посредством испытания при трехточечном изгибе (для оценки растрескивания при напряжении), как представлено на чертеже.

Таблица 4. Результаты испытаний бруска по Доу для полученных инжекционным формованием.

Удлинение при разрыве (%)	Время контакта	C0 Без РІВ Без мРАО	C1 РІВ Н100	C2 мРАО1	C3 мРАО1	C4 мРАО2	C5 мРАО2	C6 мРАО2	C7 мРАО3	C8 мРАО3
Чистый образец		35,2	42,7	36,0	34,7	36,9	42,5	38,5	36,6	35,3
Образец с растрескивающим агентом	15 минут	37,8	44,4	37,8	33,2	38,0	38,1	36,9	39,3	34,8
	1 сутки	30,4	36,6	32,0	31,0	40,8	31,8	39,0	38,7	30,2
	2 суток	23,5	23,3	11,7	10,8	28,5	14,9	43,6	11,8	27,2
	3 суток	6,7	13,2	9,7	9,3	11,2	12,8	39,7	5,5	4,6
	4 суток	5,4	13,3	5,9	9,5	6,9	10,0	37,5	5,8	5,3
	7 суток	5,1	3,6	3,2	2,9	7,1	6,8	12,6	3,0	3,2

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Модифицированный каучуком моновинилароматический полимер, содержащий 70 мас.% или более моновинилароматической полимерной матрицы от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера,

от 2 до 12 мас.% по меньшей мере одного каучука от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера и

от 0,1 до 3,4 мас.% полученных в присутствии металлоценового катализатора поли-альфа-олефинов (мРАО) от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера, причем мРАО имеют кинематическую вязкость, составляющую по меньшей мере 950 мм<sup>2</sup>/с при 40°C и не более чем 2000 мм<sup>2</sup>/с при 40°C при измерении согласно стандарту ISO 3104.

2. Модифицированный каучуком моновинилароматический полимер по п.1, отличающийся тем, что мРАО присутствует в количестве, составляющем по меньшей мере 0,3 мас.% от общей массы модифи-

цированного каучуком моновинилароматического полимера, предпочтительно по меньшей мере 0,4 мас.%; и mPAO присутствует в количестве, составляющем не более чем 3,0 мас.% от общей массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера, предпочтительно не более чем 2,8 мас.%, более предпочтительно не более чем 1,8 мас.%.

3. Модифицированный каучуком моновинилароматический полимер по п.1 или 2, отличающийся тем, что кинематическая вязкость mPAO составляет по меньшей мере 1000 мм<sup>2</sup>/с при 40°C и предпочтительно по меньшей мере 1100 мм<sup>2</sup>/с при 40°C при измерении согласно стандарту ISO 3104; и кинематическая вязкость mPAO составляет не более чем 1800 мм<sup>2</sup>/с при 40°C, предпочтительно не более чем 1500 мм<sup>2</sup>/с при 40°C и более предпочтительно не более чем 1400 мм<sup>2</sup>/с при 40°C при измерении согласно стандарту ISO 3104.

4. Модифицированный каучуком моновинилароматический полимер по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что кинематическая вязкость mPAO составляет по меньшей мере 100 мм<sup>2</sup>/с при 100°C, предпочтительно по меньшей мере 110 мм<sup>2</sup>/с при 100°C и/или кинематическая вязкость mPAO составляет не более чем 200 мм<sup>2</sup>/с при 100°C и предпочтительно не более чем 190 мм<sup>2</sup>/с при 100°C при измерении согласно стандарту ISO 3104.

5. Модифицированный каучуком моновинилароматический полимер по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что индекс вязкости mPAO составляет по меньшей мере 200 при определении согласно стандарту ISO 2909.

6. Модифицированный каучуком моновинилароматический полимер по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что mPAO имеет температуру текучести, составляющую менее чем -30°C и наиболее предпочтительно менее чем -35°C при определении согласно стандарту ISO 3016.

7. Модифицированный каучуком моновинилароматический полимер по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что он дополнительно содержит пластификатор в количестве, составляющем от 0,1 до 8 мас.% от массы модифицированного каучуком моновинилароматического полимера, причем пластификатор предпочтительно представляет собой минеральное масло и/или полиизобутен.

8. Модифицированный каучуком моновинилароматический полимер по п.7, отличающийся тем, что массовое отношение пластификатора к mPAO в модифицированном каучуком моновинилароматическом полимере составляет не более чем 1:50, предпочтительно не более чем 1:10, более предпочтительно не более чем 1:4.

9. Модифицированный каучуком моновинилароматический полимер по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что он представляет собой модифицированный каучуком полистирол (HIPS) или модифицированный каучуком поли(стирол-акрилонитрил) (ABS).

10. Модифицированный каучуком моновинилароматический полимер по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что каучук выбран из группы, состоящей из полибутадиена, полиизопрена, сополимеров бутадиена и/или изопрена со стиролом и натурального каучука.

11. Модифицированный каучуком моновинилароматический полимер по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что среднечисловая молекулярная масса ( $M_w$ ) моновинилароматической полимерной матрицы составляет по меньшей мере 130000 г/моль, предпочтительно по меньшей мере 140000 г/моль при определении методом гелепроникающей хроматографии, и более предпочтительно по меньшей мере 150000 г/моль, и/или молекулярно-массовое распределение моновинилароматической полимерной матрицы составляет по меньшей мере 1,8, предпочтительно по меньшей мере 2,1.

12. Способ получения модифицированного каучуком моновинилароматического полимера по любому из пп.1-11, включающий стадию полимеризации реакционной смеси моновинилароматического мономера, одного или более каучуков и одного или более полученных в присутствии металлоценового катализатора поли-альфа-олефинов (mPAO), причем один или более mPAO присутствуют в количестве, составляющем от 0,1 до 3,4 мас.% от общей массы смеси.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что реакционную смесь получают путем:

а) введения реакционной смеси, содержащей по меньшей мере один моновинилароматический мономер, по меньшей мере один каучук, по меньшей мере один mPAO, имеющий кинематическую вязкость, составляющую по меньшей мере 950 мм<sup>2</sup>/с при 40°C и не более чем 2000 мм<sup>2</sup>/с при 40°C при измерении согласно стандарту ISO 3104, и необязательный инициатор свободно-радикальной полимеризации в фазоинверсионный реактор и полимеризацию реакционной смеси в фазоинверсионном реакторе до уровня выше точки инверсии реакционной смеси с получением первой полимеризационной смеси, содержащей по меньшей мере каучук и mPAO;

б) введения первой полимеризационной смеси в полимеризационный реактор с получением второй полимеризационной смеси;

с) необязательное введение второй полимеризационной смеси по меньшей мере в один последующий реактор для постинверсионной полимеризации третьей полимеризационной смеси.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что стадию (а) осуществляют в два или более этапов, включающих:

а1) введение реакционной смеси, содержащей по меньшей мере один моновинилароматический мономер, по меньшей мере один каучук, по меньшей мере один mPAO и необязательный инициатор сво-

бодно-радикальной полимеризации, в преинверсионный реактор и полимеризацию реакционной смеси в реакторе до уровня ниже точки инверсии реакционной смеси с получением преполимеризационной смеси;

а2) введение преполимеризационной смеси в фазоинверсионный реактор и полимеризацию преполимеризационной смеси до уровня выше точки инверсии преполимеризационной смеси с получением первой полимеризационной смеси.

15. Изделие, содержащее модифицированный каучуком моновинилароматический полимер по пп.1-11, причем изделие выбрано из пленок, волокон, листовых структур, формованных предметов, автомобильных деталей, шлангов, прокладок для холодильников и других вкладышей, компонентов одежды и обуви и уплотнителей.

16. Способ получения изделия по п.15, который включает стадию экструзии и/или термоформования изделия или стадию инжекционного формования изделия с использованием модифицированного каучуком моновинилароматического полимера по пп.1-11.

